

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161387

(P2002-161387A)

(43) 公開日 平成14年6月4日 (2002. 6. 4)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-------------------------|
| C 2 5 B 1/24 | | C 2 5 B 1/24 | A 4 K 0 2 1 |
| 9/02 | 3 0 2 | 9/02 | 3 0 2 |
| 15/00 | 3 0 4 | 15/00 | 3 0 4 |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-355143(P2000-355143)

(22) 出願日 平成12年11月22日 (2000. 11. 22)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 岡 正和

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電

工株式会社川崎生産・技術統括部内

(72) 発明者 大野 博基

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電

工株式会社川崎生産・技術統括部内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素電解槽陽極取付部、フッ素電解槽及びフッ素ガスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素電解槽の陽極取付部の支持部がシール補強材とシール材とでシールされたフッ素電解槽陽極取付部、該フッ素電解槽陽極取付部を具備したフッ素電解槽及び該フッ素電解槽を用いるフッ素ガスの製造方法を提供する。

【解決手段】 フッ素電解槽陽極部の支持部を、シール補強材とシール材とでシールする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素電解槽陽極取付部支持部が、シール補強材とシール材とでシールされていることを特徴とするフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項 2】 シール補強材がアルミナセラミックである請求項 1 に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項 3】 シール材がフッ素樹脂である請求項 1 または 2 に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項 4】 フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン及びポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂である請求項 3 に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のフッ素電解槽陽極取付部を具備していることを特徴とするフッ素電解槽。

【請求項 6】 フッ素電解槽陽極取付部に、シール補強材とシール材とシールを挿入することを特徴とするフッ素電解槽陽極取付部のシール方法。

【請求項 7】 請求項 5 に記載のフッ素電解槽を用いることを特徴とするフッ素ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素電解槽の陽極取付部の支持部がシール補強材とシール材とでシールされたフッ素電解槽陽極取付部、該フッ素電解槽陽極取付部を具備したフッ素電解槽及び該フッ素電解槽を用いるフッ素ガスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、フッ素ガスを工業的に製造する際に最も多く用いられる方法としては、KF・2HF 熔融塩を 70～90℃に加熱して電気分解することにより、陽極部からはフッ素ガス、陰極部からは水素ガスを発生させる方法が挙げられる。

【0003】KF・2HF 熔融塩の電気分解によりフッ素ガスを発生させる場合、陽極側電極としては、一般的には非晶質の炭素を電極として使用することが多い。この炭素電極を支持する部分の構造は、電解浴槽本体と電極部分との電気絶縁性に優れていること、及び発生したフッ素ガスを陽極室外に漏洩しない構造となっていることが不可欠である。

【0004】フッ素の化学的性質としては、全元素中で最も電気陰性度が大きい非常に反応性に富み、各種化合物と激しく反応してフッ化物を形成することが知られている。そのため電極部分やその支持部など、フッ素ガスと直接接触する部分では使用できる材質は限られている。使用できる材質としては、例えば表面をフッ素により不動態化した、ニッケル、銅、鉛、鉄及びアルミニウム等の金属またはそれらの合金が挙げられ、これらはフッ素ガスに対して耐食性がある。

【0005】ここで、電極取付部はフッ素ガスに対する耐食性が必要であると共に、電解浴槽との電気絶縁性が必要のため、金属材料を用いて電極取付部をシールすることはできない。そのためシール材料としてはフッ素系樹脂を使用することが多く、例えばポリテトラフルオロエチレン（Dupont 社商品名テフロン）がシール材料として用いられる。

【0006】しかしながら、テフロン等のフッ素系樹脂もフッ素ガスに対して全く不活性な材料というわけではなく、酸化反応的にフッ素ガスにより浸食されて減肉することがあり、そうすると陽極取付部の密封性が失われるため、電解槽外にフッ素ガスが漏洩する場合がある。フッ素は、多くの物質と激しく反応することが知られており、取り扱いに非常に注意を要する物質である。また、フッ素ガスは米国衛生学会によれば許容濃度が 1 ppm 以下と極めて有害な物質であり、大気中に漏洩すると作業員などの健康を害する危険性が高い。

【0007】フッ素ガスが漏洩した場合には、電解槽の運転を継続することは困難となり、一旦電解を停止し、発生したフッ素ガスを処理してから、フッ素ガス漏洩部の部品の交換を行わなければならない。従って、フッ素ガスの漏洩が度々繰り返されると長期連続運転を実施することが難しくなり生産性が低下するという問題がある。

【0008】ガスの漏洩を防ぐためのシール方法の改良例として、特開平 3-170689 号公報には、食塩のイオン交換膜法電解法において、陽極から発生する塩素や次亜塩素酸に対して耐食性の大きな物質としてフッ素ゴムであるバイトンを用い、密封性の良好な物質としてエチレンプロピレン系のゴムを用いれば長期に渡る運転が可能になることが記載されている。しかしながら前述したとおり、フッ素電解槽ではフッ素ゴムとしてバイトン及びテフロンを用いた場合でもフッ素による浸食が頻繁に起こり、これまでは完全にフッ素ガスの漏洩を防止することができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような背景の下になされたものであって、本発明はフッ素電解槽の陽極取付部の支持部がシール補強材とシール材とでシールされたフッ素電解槽陽極取付部、該フッ素電解槽陽極取付部を具備したフッ素電解槽及び該フッ素電解槽を用いるフッ素ガスの製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、フッ素電解槽陽極部の支持部を、シール補強材とシール材とでシールすることにより前記の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は以下の（1）～（7）に関する。

【0011】(1) フッ素電解槽陽極取付部支持部が、シール補強材とシール材とでシールされていることを特徴とするフッ素電解槽陽極取付部。

(2) シール補強材がアルミナセラミックである上記(1)に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

(3) シール材がフッ素樹脂である上記(1)または(2)に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【0012】(4) フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン及びポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である上記(3)に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のフッ素電解槽陽極取付部を具備していることを特徴とするフッ素電解槽。

(6) フッ素電解槽陽極取付部に、シール補強材とシール材とを挿入することを特徴とするフッ素電解槽陽極取付部のシール方法。

(7) 上記(5)に記載のフッ素電解槽を用いることを特徴とするフッ素ガスの製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。前述したように、フッ素ガスを製造する場合、フッ素ガスが漏洩すると電解槽を一時停止して修理を行わなければならない、そのため連続運転が確保できなくなり、電解槽の稼働率が低下する。また、フッ素ガスの高い反応性により漏洩時には漏洩部が燃焼することもある。さらに、フッ素ガスは毒性ガスのため漏洩時には作業員の安全確保も非常に重要となる。フッ素電解槽の運転において、このような災害を防止するためには、フッ素ガスの漏洩に対する対策は極めて重要である。

【0014】本発明のフッ素電解槽陽極取付部は、フッ素ガスによるテフロン等のシール材料の浸食と損傷を食い止め、フッ素電解槽の陽極部からのフッ素ガスの漏洩を防止するため、通常フッ素ガスに直接接触しているテフロン等のシール材の下に、シール補強剤を挿入してシールされていることを特徴とする。シール補強剤としては、フッ素ガスに対する耐食性が高いセラミックを用いることができ、アルミナ、チタニア系セラミック、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、ジルコニア等のセラミックを挙げることができる。これらのシール補強剤は1種あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよいが、好ましくは、フッ素ガスに対する耐食性及び電気絶縁性の高いアルミナセラミックを用いることがよい。

【0015】また本発明のフッ素電解槽陽極取付部をシールするために用いることができるアルミナセラミックは電気絶縁性と耐食性を兼ね備えていれば、その組成については特に限定されないが、アルミナ純度が99%以上のものが概ね耐食性及び電気絶縁性が良好であり、好ましい。アルミナセラミックがフッ素に対して耐食性が

高い理由は定かではないが、フッ素に接する面に不動態膜として AlF_3 が形成され、フッ素ガスに対する耐食性を高めていると思われる。さらに、アルミナセラミックを挿入することでテフロン等のシール材へのフッ素ガスの接触面積が極小となり、シール材のフッ素ガスによる浸食を防止できる。

【0016】アルミナセラミック等のシール補強剤を用いることにより、フッ素ガスのテフロン等のシール材に対する接触面積を極小とすることで、シール部分のフッ素ガスによる浸食を抑制することができ、テフロン等のシール材のシール性が補強され、長期間に渡りフッ素ガスの漏洩がなくなり電解槽の安定操作が可能となる。また、シール材としては、前述のテフロン他、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)等を用いることができる。また、これらのシール材は1種あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】本発明のフッ素電解槽陽極取付部は、フッ素を発生させるフッ素電解槽に好ましく用いられる。図1は電解槽全体を示す断面図であり、電気分解の電流を流す陽極バー1、炭素電極5を支えるための取付部支持部2、電解液が入る電解浴槽3、電気分解原料である電解液4($KF \cdot 2HF$ 溶融塩)、電気分解によりフッ素が発生する炭素電極5をそれぞれ示している。

【0018】この電解浴槽3としては、例えば大きさが約 $2m \times 0.8m \times 0.8m$ の浴槽を使用することができ、例えばこの中に約1.5tの $KF \cdot 2HF$ 電解液を入れ、電解温度 $70 \sim 90^\circ C$ 、電流値 $500 \sim 7000A$ で電気分解を行いフッ素を発生させ、発生したフッ素ガス及び水素ガスに相当するHFを随時供給しながら、フッ素を連続的に製造することができる。また、このフッ素電解槽にはフッ素を発生させる炭素電極を支持するための陽極取付部を複数箇所備えることができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例及び比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(比較例1) 図2は従来の方法でシールされたフッ素電解槽陽極取付部支持部の断面図を示している。すなわち、パッキン構造部の一番下の部分が電気分解により発生したフッ素ガスと接触する部分であり、テフロン製スパーサー6、その上部はさらに電極を保持するための構造として、その他パッキン7、ワッシャー・スリーブ、スプール等8から構成されている。

【0020】電解槽は複数箇所の陽極取付部を備えており、陽極取付部のフッ素ガス接触部にはテフロンを使用し、そのテフロンをシール材として使用し密封性を確保した。この電解槽に約1.5tの $KF \cdot 2HF$ 溶融塩を入れ、HFを随時供給しながら約 $5000A$ で電気分解することにより連続的にフッ素ガスの製造を行った。電

解槽の運転管理は積算通電量で行った。積算通電量は電解電流値に運転時間をかけたものであり、例えば電解電流値 1000 アンペアで 1000 時間運転した場合 1000 KAH (キロアンペア時間) となる。

【0021】フッ素電解槽 20 槽について、積算通電量が最大 30000 KAH となるまで運転し、電解液や電*

*極等の交換によるメンテナンスを行うまでの間に、フッ素ガスが陽極取付部のテフロンを浸食してフッ素ガスが漏洩した割合を表 1 に示した。

【0022】

【表 1】

| 陽極取付部 フッ素接触部構造 | 積算通電量 (KAH) | | | |
|-------------------|-------------|-----------------|-----------------|--------------|
| | 0~10000 | 10001~ 20000 | 20001~ 80000 | 終了まで 漏れなし |
| テフロン | 24% | 30% | 13% | 33% |

表 1 から、積算通電量が 30000 KAH となるまで運転し、メンテナンスを行うまで漏洩のなかった陽極取付部は全体の約 1/3 しかないこととなり、フッ素漏洩が電解槽連続運転の大きな妨げとなることが分かる。

【0023】(実施例 1) 図 3 はシール補強材とシール材とでシールされたフッ素電解槽陽極取付部支持部の断面図を示している。パッキン構造部の一番下の部分が電気分解により発生したフッ素ガスと接触する部分であり、アルミナセラミック 9 を挿入している。その上にテフロン製スペーサー 6、その上部はさらに電極を保持するための構造として、その他パッキン 7、ワッシャー・スリーブ、スプール等 8 から構成されている。

【0024】6ヶ所の陽極取付部を備えた電解槽を使用※

※し、陽極取付部のフッ素ガス接触部には高強度アルミナセラミック ADS (東芝セラミックス商品名) を用い、その上にテフロンをシール部に使用し密封性を確保した。この電解槽に約 1.5 t の KF・2HF を入れ、HF を随時供給しながら約 5000 A で電気分解することにより連続的にフッ素ガスの製造を行った。

【0025】比較例 1 と同様、フッ素電解槽 20 槽について、積算通電量が最大 30000 KAH となるまで運転し、電解液や電極等の交換によるメンテナンスを行うまでの間に、フッ素ガスが陽極取付部のテフロンを浸食してフッ素ガスが漏洩した割合を表 2 に示した。

【0026】

【表 2】

| 陽極取付部 フッ素接触部構造 | 積算通電量 (KAH) | | | |
|-------------------|-------------|-----------------|-----------------|--------------|
| | 0~10000 | 10001~ 20000 | 20001~ 80000 | 終了まで 漏れなし |
| アルミナセラミック | 0% | 0% | 0% | 100% |

表 2 から、アルミナセラミックを挿入した場合、積算通電量が 30000 KAH となるまで運転し、メンテナンスを行うまでに漏洩した陽極取付部はなかったことが分かる。また、運転終了後、シール材として使用したテフロンを比較してみると、アルミナを挿入しなかった場合は、漏れには至っていないものの若干損傷が見られるものがあつたが、アルミナセラミックを挿入したものは、テフロンに全く損傷が見られなかった。

【0027】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明のフッ素電解槽陽極取付部を具備したフッ素電解槽は、フッ素ガスの漏洩がないため、長期に渡り電解槽の安定した運転が可能となり、安全性と生産性の向上に大きな効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のフッ素電解槽の 1 実施例を示す装置

30 断面概略図である。

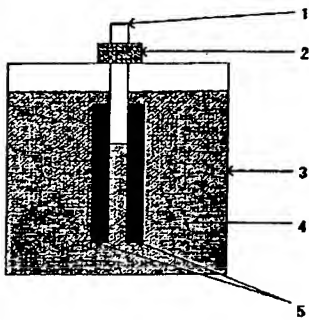
【図 2】 従来の方法でシールされたフッ素電解槽陽極取付部支持部の概略図である。

【図 3】 本発明のフッ素電解槽陽極取付部支持部の 1 実施例を示す概略図である。

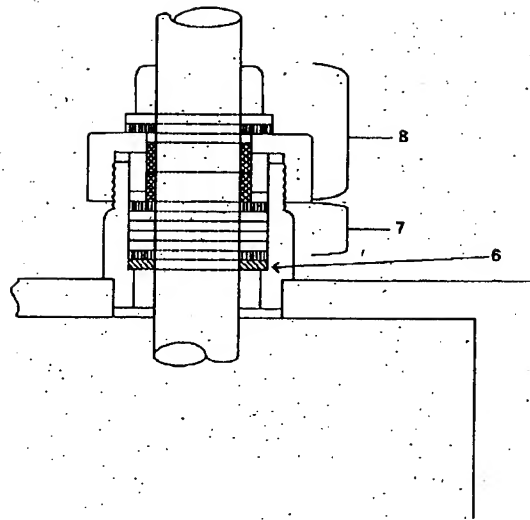
【符号の説明】

- 1 陽極バー
- 2 陽極取付部支持部
- 3 電解浴槽
- 4 電解液
- 5 陽極炭素
- 6 テフロン製スペーサー
- 7 その他パッキン
- 8 ワッシャー・スリーブ・スプール等
- 9 アルミナセラミックリング

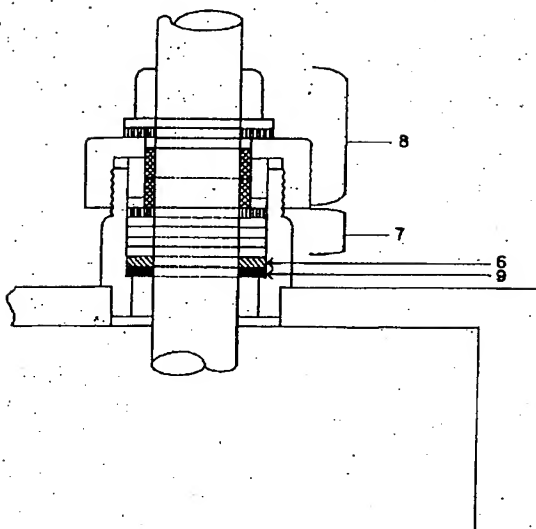
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 大井 敏夫
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎生産・技術統括部内

Fターム(参考) 4K021 AA01 AA04 BA09 CA02 CA11
DB03 DB47 DB50 EA06

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成16年7月29日(2004.7.29)

【公開番号】特開2002-161387(P2002-161387A)
 【公開日】平成14年6月4日(2002.6.4)
 【出願番号】特願2000-355143(P2000-355143)
 【国際特許分類第7版】

C 2 5 B 1/24
 C 2 5 B 9/02
 C 2 5 B 15/00

【F I】

C 2 5 B 1/24 A
 C 2 5 B 9/02 3 0 2
 C 2 5 B 15/00 3 0 4

【手続補正書】

【提出日】平成15年7月9日(2003.7.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素電解槽陽極取付部支持部が、シール補強材とシール材とでシールされていることを特徴とするフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項2】

シール補強材が、アルミナ、チタニア系セラミック、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミまたはジルコニアから選ばれる1種または2種以上のセラミックである請求項1に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項3】

シール補強材がアルミナセラミックである請求項2に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項4】

シール補強材が、アルミナ純度が99%以上のアルミナセラミックである請求項2または3に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項5】

シール材がフッ素樹脂である請求項1～4のいずれかに記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項6】

フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン及びポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項5に記載のフッ素電解槽陽極取付部。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載のフッ素電解槽陽極取付部を具備していることを特徴とするフッ素電解槽。

【請求項8】

フッ素電解槽陽極取付部に、シール補強材とシール材とシールを挿入することを特徴とするフッ素電解槽陽極取付部のシール方法。

【請求項9】

請求項7に記載のフッ素電解槽を用いることを特徴とするフッ素ガスの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

しかしながら、ポリテトラフルオロエチレン（以下、DuPont社商品名「テフロン」ということがある。）等のフッ素系樹脂もフッ素ガスに対して全く不活性な材料というわけではなく、酸化反応的にフッ素ガスにより浸食されて減肉することがあり、そうすると陽極取付部の密封性が失われるため、電解槽外にフッ素ガスが漏洩する場合がある。フッ素は、多くの物質と激しく反応することが知られており、取り扱いに非常に注意を要する物質である。また、フッ素ガスは米国衛生学会によれば許容濃度が1ppm以下と極めて有害な物質であり、大気中に漏洩すると作業員などの健康を害する危険性が大きい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

ガスの漏洩を防ぐためのシール方法の改良例として、特開平3-170689号公報には、食塩のイオン交換膜法電解法において、陽極から発生する塩素や次亜塩素酸に対して耐食性の大きな物質としてフッ素ゴムであるポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）を用い、密封性の良好な物質としてエチレンプロピレン系のゴムを用いれば長期に渡る運転が可能になることが記載されている。しかしながら前述したとおり、フッ素電解槽ではフッ素ゴムとしてポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）及びポリテトラフルオロエチレンを用いた場合でもフッ素による浸食が頻繁に起こり、これまでは完全にフッ素ガスの漏洩を防止することができなかった。

特開 2002-161387

(21)Application number : 2000-355143 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 22.11.2000 (72)Inventor : OKA MASAKAZU
ONO HIROMOTO
OI TOSHIO

(11)Publication number : 2002-161387

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

**(54) ANODE ATTACHMENT PART OF FLUORINE ELECTROLYSIS TANK, FLUORINE
ELECTROLYSIS TANK, AND METHOD FOR MANUFACTURING FLUORINE GAS**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode attachment part of fluorine electrolysis tank, of which the supporting part is sealed with seal reinforcement and sealant, a fluorine electrolysis tank provided with the anode attachment part, and a method for manufacturing fluorine gas using the fluorine electrolysis tank.

SOLUTION: The supporting part for the anode part of the fluorine electrolytic tank comprises being sealed with the seal reinforcement and the sealant.

[Claim(s)]

[Claim 1] The fluorine cell anode plate attachment section to which a fluorine cell anode plate attachment section supporter is characterized by carrying out the seal by seal reinforcing materials and the sealant.

[Claim 2] The fluorine cell anode plate attachment section according to claim 1 whose seal reinforcing materials are alumina ceramics.

[Claim 3] The fluorine cell anode plate attachment section according to claim 1 or 2 whose sealant is a fluororesin.

[Claim 4] The fluorine cell anode plate attachment section according to claim 3 which are at least one sort of resin chosen from the group which a fluororesin becomes from polytetrafluoroethylene, poly hexafluoropropylene, and Pori (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene).

[Claim 5] The fluorine cell characterized by providing the fluorine cell anode plate attachment section according to claim 1 to 4.

[Claim 6] The seal approach of the fluorine cell anode plate attachment section characterized by inserting seal reinforcing materials, a sealant, and a seal in the fluorine cell anode plate attachment section.

[Claim 7] The manufacture approach of the fluorine gas characterized by using a fluorine cell according to claim 5.